Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Margaret E. Maltby
aus Boston, U. S. A.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1895.

Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Margaret E. Maltby
aus Boston, U. S. A.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1895.

Referent: Herr Professor Dr. Riecke.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1895.

Separat-Abdruck aus:

„Zeitschrift für physik. Chemie". XVIII. Band. 1. Heft, 1895.

Ihrem hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Silas W. Holman

in Boston

widmet

die Verfasserin diese Schrift in herzlicher Dankbarkeit.

1. Einleitung.

Bis jetzt sind alle Versuche, die galvanische Leitfähigkeit von den schlecht leitenden Elektrolyten zu bestimmen, von gewissen Schwierigkeiten[1]) begleitet, oder mit so ungenügender Genauigkeit ausgeführt, dass noch viele interessante Fragen in diesem Gebiete offen stehen. Ehe man aber an ihre Lösung gehen kann, muss eine einfache und genaue Methode gefunden werden, nicht sowohl für wässerige Lösungen oder ziemlich gut leitende Elektrolyten, — für welche ja die ausgezeichnete Kohlrauschsche Methode anwendbar ist, — als für schlecht leitende Substanzen, z. B. alkoholische, ätherische und dgl. Lösungen. Kohlrausch hat allerdings bereits durch den Gebrauch der nach Chaperon[2]) gewickelten Widerstände und eines neben den Vergleichswiderstand eingeschalteten Kondensators[3]) die Anwendbarkeit seiner Methode ziemlich weit ausgedehnt, in der That hat er Widerstände von 10^6 Ohm ohne Schwierigkeit gemessen[4]). Herr Wildermann[5]) hat zwar versucht, das Problem zu lösen. Aber nach einer Kritik von Kohlrausch[6]) ist die Methode nicht einwandsfrei und ziemlich umständlich.

Die beste Lösung des Problems würde verlangen 1. Weglassung der Elektroden, um die Polarisation völlig zu vermeiden, 2. konstante Vergleichswiderstände von sehr kleiner elektrostatischer Kapazität und ohne

---

[1]) Kablukoff, Zeitschr. für physik. Chemie **11**, 49 (1892). — Völlmer, Inaug.-Dissert. Halle 1892. — Fitzpatrik, Phil. Mag. **24**, 377 (1887). — Hartwig, Wied. Ann. **33**, 58 (1888); Wied. Ann. **43**, 839 (1891).

[2]) Compt. rend. **108**, 799 (1889, I).

[3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 249 (1893).

[4]) F. Kohlrausch, Zeitschr. für physik. Chemie (1) **15**, 128 (1894).

[5]) Mejer Wildermann, Zeitschr. für physik. Chemie **14**, 247 (1894).

[6]) Vergl. Note [4]).

merkliche Selbstinduktion, 3. die Wheatstonesche Brückenanordnung derselben, so dass die Veränderlichkeit eines Messinstrumentes nicht in Betracht kommt. Die erste Forderung hatten Guthrie und Boys[1]) in einer sehr beschränkten Weise und nur für gut leitende Elektrolyten erfüllt. Die Flüssigkeit (1 Liter) wurde in ein schnell rotierendes magnetisches Feld gebracht, und die induzierten elektrischen Ströme setzten den Elektrolyt und das ihn enthaltende Gefäss in Rotation. Es muss aber diese Methode der geringen Empfindlichkeit wegen als unpraktisch angesehen werden. So viel ich weiss, hat niemand eine vollständige befriedigende Methode ohne Elektroden nachgewiesen[2]). Die zwei anderen Forderungen sind in der im folgenden zu beschreibenden Methode erfüllt, auch ist die Polarisation so vermindert, dass sie keine merkliche Störung verursacht.

2. Prinzip der Methode.

Das Prinzip und ein Teil des Apparates für diese Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrolyte ist bereits von Herrn Prof. Nernst in der Arbeit über die „Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten“[3]) beschrieben.

Es beruht auf einer Widerstandsbestimmung durch Substitution in einem Zweige der Wheatstoneschen Brückenanordnung, welche gebildet wird aus vier elektrolytischen Widerständen. Die von elektrostatischer Einwirkung herrührende Störung wird eliminiert durch Kompensation vermittelst zweier Kondensatoren von variierbarer Kapazität[4]). Es ist genau das entgegengesetzte Verfahren wie in den Dielektrizitätskonstanten-Bestimmungen, worin die galvanische Leitfähigkeit kompensiert wird.

3. Beschreibung der Apparate.

Die Apparate sind folgende:

1. Ein Induktionsapparat mit Element.
2. Verzweigungs- und Messwiderstände (Elektrolyte).
3. Zwei variierbare Kondensatoren.
4. Ein Widerstandsgefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit.
5. Ein Telephon oder Elektrometer.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **10**, 328 (1880); Beibl. **4**, 140.

[2]) Auf eine andere Methode hat kürzlich W. Nernst (Jahresversammlung der Deutschen Elektro-chemischen Gesellschaft, 1894) aufmerksam gemacht.

[3]) Zeitschr. für physik. Chemie (4) **14**, 622.

[4]) Vergl. hierzu auch Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 249 (1893).

1. Induktionsapparat und galvanisches Element.

Ich hatte dieselbe Art kleinen Induktoriums benutzt, wie Herr Prof. Nernst für dielektrische Leitfähigkeitsbestimmungen, nämlich das mit Saitenunterbrecher. Die feine Stahlsaite hat in der Mitte ein kurzes Stück Platindraht, welcher in der Ruhelage eine Platinblechkante leicht berührt und so den vorteilhaften Platin-Platinkontakt an der Unterbrechungsstelle giebt. Zwei kleine eiserne Drahtwülste geben eine genügend grosse bewegliche eiserne Masse in dem Felde des Elektromagnets. Die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde muss ziemlich hoch und unregelmässig sein, um das schärfste Minimum im Telephon zu geben. Wie auch Herr Prof. Nernst erwähnt hat, kann ein rasselnder Ton vorteilhafter sein, indem bei irregulären Schwingungen die irgendwo in den Apparaten möglicherweise hervorgerufene elektrostatische Resonanz nicht zur Geltung kommt. Die Unregelmässigkeit, welche einen rasselnden Ton hervorbringt, wird erreicht, wenn man die Saite etwas lose und ein wenig unsymmetrisch vor den Eisenkern spannt. Die Saite muss von einer solchen Länge und Dicke sein, dass, wenn sie ziemlich lose gespannt wird, sie (ungefähr geschätzt) ca. 500 bis 1500 Schwingungen pro Sekunde hervorbringt. Schwingungszahlen, die in diesen Grenzen liegen, geben in Rücksicht auf galvanische Polarisation und Empfindlichkeit des Ohres die günstigsten Verhältnisse. Ein galvanisches Element oder ein kleiner Akkumulator genügt, das Induktorium in Thätigkeit zu erhalten. Es funktioniert in einer kaum hörbaren Weise.

Ein Versuch wurde gemacht, einen Elsasschen Differentialinduktor[1]) anstatt des Induktoriums und der Verzweigungswiderstände (s. 2. die Widerstände) zu benutzen. Die Widerstände der parallel aufgespulten Drähte wurden durch eine Hilfsspule gleich gemacht, aber dessenungeachtet litt das Minimum Schaden durch die Substitution, wahrscheinlich wegen nicht vollkommener Gleichheit in Selbstinduktion und Kapazität und Widerstand der zwei parallelen Drähte.

2. Die Widerstände.

Als Elektrolyt für die vier Widerstände der Brücke diente eine gemeinsame $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit ($C_6H_{14}O_6$, 121·1 g pro Liter) und Borsäure ($B(OH)_3$, 41·2 g pro Liter), deren sehr kleiner negativer Temperaturkoëffizient mit Chlorkalium (KCl, 0.06 g pro Liter der Mannit-

[1]) Elsas, Wied. Ann. 42, 165 (1891).

Borsäure-Lösung) kompensiert wurde. Eine $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit und Borsäure wurde benutzt, da schon bei ca. 16° in einer Normallösung Auskrystallisation anfängt; daher ist sie als Messwiderstandsflüssigkeit ungeeignet. Die nötige Menge *KCl* wurde durch den Versuch gefunden, da die Richtigkeit der Anwendung der Formel für die Leitfähigkeitsänderung einer gelösten Substanz mit Temperaturzuwachs unter der Annahme, dass das Leitungsvermögen eines Gemisches gleich der Summe desjenigen der Bestandteile ist, zweifelhaft ist. Wäre die Leitfähigkeit eine so einfache additive Eigenschaft, so würde

$$\alpha\lambda_{18} + \alpha'\lambda'_{18} = 0, \tag{1}$$

wenn wir eine $^2/_3$-norm. Lösung von Mannit und Borsäure (spezifische Leitfähigkeit bei 18° $\lambda_{18} = 9{\cdot}07 \times 10^{-8}$, Temperaturkoëffizient $\alpha = -0{\cdot}0035$) mischen mit *KCl* (Temperaturkoëffizient $+0{\cdot}0221$) von der spezifischen Leitfähigkeit bei 18°,

$$\lambda'_{18} = \frac{\alpha\lambda_{18}}{\alpha'} = \frac{0{\cdot}0035 \times 9{\cdot}07 \times 10^{-8}}{0{\cdot}0221} = 1{\cdot}436 \times 10^{-8}.$$

Dieser Wert für die Leitfähigkeit des *KCl* bedeutet unter der gegebenen Annahme eine Normalität gleich 0·00121, d. h. 0·09 g pro Liter der Lösung. Nach dem Versuch aber ist diese Menge *KCl* um 50% grösser, als zur Kompensation des negativen Temperaturkoëffizienten der Mannit-Borsäure-Lösung thatsächlich nötig ist. Daraus ist zu schliessen, dass die gelösten Substanzen oder das Lösungsmittel und die Substanzen sich gegenseitig etwas beeinflussen. Was für eine Funktion sie aber ist, wäre zwar interessant zu wissen, ist aber für unsere Zwecke nicht notwendig.

Das Verzweigungswiderstandsgefäss ist ein Glasrohr — ca. 30 cm lang und 0·5 cm im Durchmesser —, welches ca. 10 cm von beiden Enden in einem rechten Winkel nach oben gebogen wird und in der Mitte ein grösseres, gleichfalls nach oben gerichtetes Ansatzrohr hat, in welchem sich eine mit dem Induktionsapparat verbundene Elektrode befindet. Die zwei andern Elektroden (ca. 3·5 mm im Durchmesser) sind verschiebbar. — Um kleine sowohl wie grosse Widerstände zu messen, ist es zweckmässig, als Messwiderstände für jeden der zwei anderen Zweige der Brücke zwei kommunizierende in Millimeter geteilte Glasröhren von verschiedenem inneren Durchmesser, z. B. 5 mm und 2 mm, und ca. 12 cm lang, zu wählen (vgl. Fig. 1).

Im Falle der zu messende Widerstand klein ist, werden, um genügende Genauigkeit zu erreichen, kleine Verschiebungen der einen Elektrode im grösseren Rohre in Schraubenumdrehungen gemessen (vgl. Fig. 1).

Die verschiebbare Elektrode ist senkrecht auf einem starken silbernen Draht (ca. 10 cm lang) befestigt, der oben mit einer 3·5 cm langen Messingschraube versehen ist. Am Ende der Schraube befindet sich ein Hartgummiknopf und ein Zeiger, welcher über einer Trommelteilung spielt. Die Trommel bildet das Ende eines das Glasrohr umhüllenden Messingrohres, welches an einer beliebigen Stelle des Glasrohres vermittelst eines Hartgummiringes auf dasselbe geklemmt wird. Durch Schraubenumdrehungen konnte ich Verschiebungen bis zu einigen $^{45}/_{10000}$ mm ablesen (Schraubenganghöhe, $^{45}/_{100}$ mm $\times$ Trommelteilung, $^{1}/_{100}$). Der eine Kontakt (mit der verschiebbaren Elektrode) wird durch das Messingrohr, der andere mit der unten eingeschmolzenen Elektrode hergestellt. Um einerseits den toten Gang der Schrauben zu vermeiden, andererseits stets guten Kontakt zu haben, wurde auf jeder Trommel ein Stück Messing mit zwei Schrauben befestigt, welches in der Mitte die Schraubenmutter für die verschiebbare Elektrode enthält, und zwar mit festem gutem Kontakt. In dem engeren (2 mm) Rohre dient ein starker Platindraht als Elektrode. Die Verschiebung lässt sich ebenso ausführen, wie bei dem weiteren Rohr, doch trägt dieses letztere keine Trommelteilung zur Messung von Bruchteilen einer Schraubenumdrehung. Die beiden Messwiderstandsgefässe sind auf demselben Brett mit den noch zu besprechenden Kondensatoren senkrecht und abschraubbar montiert. Die eingeschmolzenen Elektroden der zwei Widerstände sind mit den Fussschrauben verbunden, so dass vermittelst eines dicken Drahtes der Kontakt zwischen den unteren Elektroden und dem Induktorium bequem hergestellt werden kann (s. Fig. 5).

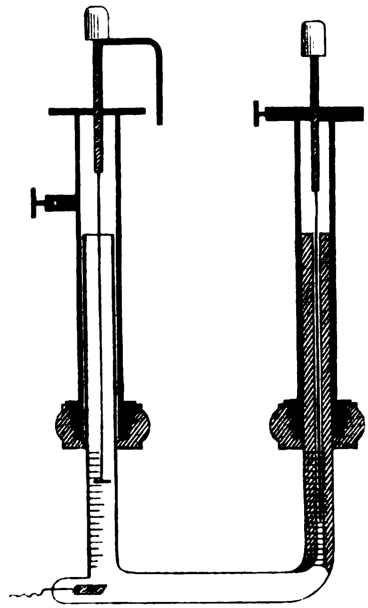


Fig. 1.

Die Grenzen der durch diese Methode bestimmbaren Widerstände liegen sehr weit auseinander, da man den unbekannten Widerstand nicht nur hinter den Messwiderstand einschalten kann, sondern auch im Nebenschluss damit. In der That konnte ich, ohne die drei andern Widerstände zu ändern, in dem einen Zweige der Brücke Widerstände von ca. 100 Ohm bis ca. 30 Millionen Ohm innerhalb einiger Prozente

bestimmen. Die untere Grenze entspricht in dem 5 mm-Rohr einer Verschiebung der Elektrode von ungefähr einer Halbumdrehung der Schraube, d. h. ca. 0·25 mm, und der Widerstand dieser Länge, W, ist dann gleich

$$\sigma \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{\lambda_{18}} = 0{\cdot}958 \times \frac{0{\cdot}00025}{\pi\, 2{\cdot}5^2} \times \frac{1}{\text{ca. } 9{\cdot}07 \times 10^{-8}} = \text{ca. } 100 \text{ Ohm}, \qquad (2)$$

worin σ der spezifische Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt bei 18° ist (= 0·958 Ohm), l die Länge (in m) der Widerstandssäule, q der Querschnitt derselben (in mm²), und λ_{18} die spezifische Leitfähigkeit des elektrolytischen Widerstands bei 18°, bezogen auf Quecksilber.

Um die obere Grenze zu finden, schalten wir den unbekannten Widerstand x im Nebenschluss mit der 2 mm-Röhre. Es mögen nun 100 mm der Messröhre allein denselben Widerstand haben, wie 99 mm im Nebenschluss mit unbekanntem x. Dann ist $\frac{1}{100} + \frac{1}{x} = \frac{1}{99}$, $x = 9900$ mm der Messröhre, also in Ohm

$$x = \sigma \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{\lambda_{18}} = 0{\cdot}958 \times \frac{9{\cdot}9 \text{ m}}{\pi \times 1^2} \times \frac{1}{\text{ca. } 9{\cdot}07 \times 10^{-8}} = \text{ca. } 3 \times 10^7.$$

Die einzige Bedingung in der Anwendung eines Elektrolyten als Messwiderstand ist, dass die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit in dem Gefäss, worin der unbekannte Widerstand durch Substitution bestimmt wird, während der zu vergleichenden Messungen durchaus konstant bleiben muss. Die drei anderen Widerstände der Brücke unterliegen nicht dieser Bedingung, wenn wir richtig verfahren. Nehmen wir an, dass wegen einer spezifischen Leitfähigkeitsänderung in irgend einem andern Zweige der Brücke während des Verlaufes der Bestimmung eine fortdauernde Veränderung in der Länge der Messwiderstandssäule entsteht — sei es durch Temperaturänderung oder irgend eine andere Ursache — so können wir die Wirkung derselben eliminieren, indem wir eine ungerade Anzahl Widerstandsablesungen machen, — die Einstellungen mit dem unbekannten Widerstande und ohne denselben seien abwechselnd. Seien W_1 und W_3 zwei Längen der Messwiderstandssäule für Gleichgewicht in der Brücke ohne den unbekannten Widerstand, und sei W_2 die Länge der Messwiderstandssäule, wenn dieselbe hinter den unbekannten Widerstand eingeschaltet wird. Dann ist der mittlere Wert von W_1 und W_3 der für Gleichgewicht ohne den unbekannten Widerstand zur Zeit, wenn W_2 abgelesen wird. Also für Hintereinanderschaltung ist der unbekannte Widerstand

$$x = \frac{W_1 + W_3}{2} - W_2 \qquad (3)$$

und für Nebenschluss:

$$\frac{1}{W_2} + \frac{1}{x} = \frac{1}{\frac{W_1 + W_3}{2}},$$

oder

$$x = \frac{W_2 \left(\frac{W_1 + W_3}{2}\right)}{W_2 - \frac{W_1 + W_3}{2}}. \qquad (4)$$

Dies setzt natürlich voraus, dass die Intervalle zwischen den drei Messungen möglichst kurz und gleichmässig sind, im Falle die Veränderung in der Länge der Messwiderstandssäule beträchtlich ist. In der That kann man eine genügende Anzahl von Bestimmungen in drei bis vier Minuten machen, so dass der Fehler von irgend einer kleinen Leitfähigkeitsänderung in den drei andern Zweigen der Brücke innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegt.

Der grösste Vorteil dieser Art Widerstand aber ist, wie schon erwähnt, dass sie keine Selbstinduktion und eine minimale Kapazität aufweist. Daher ist eine Fehlerquelle, nämlich die Unsicherheit der Einstellung durch die Abflachung des Minimums und seine Verschiebung, vermieden.

3. Zwei variierbare Kondensatoren.

Es genügt nicht, die vier elektrolytischen Widerstände in Gleichgewicht zu bringen, ein klares scharfes Minimum ist damit noch nicht erreicht. Jeder von den Widerständen besitzt eine kleine elektrostatische Kapazität, welche der dielektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit direkt und der Widerstandskapazität des Gefässes umgekehrt proportional ist, wie Kohlrausch gezeigt hat[1]). M. Wien[2]) hat nachgewiesen, dass die Störung des Tonminimums in der Kohlrauschschen Methode mit dem Faktor $\frac{1}{1 + n^2 c^2 (w_1 + w_2)}$ proportional ist, worin n die Schwingungszahl ist, c die Kapazität der in den Zweig w_1 eingeschalteten Flüssigkeitszelle und w_1 und w_2 die Widerstände in entsprechenden Teilen der Brücke. Daraus sehen wir, dass, so lange irgendwo in der Brücke eine unkompensierte Kapazität vorhanden ist,

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **15**, 126 (1894).

[2]) Wied. Ann. **47**, 593 (1891).

wir kein scharfes Schweigen im Telephon bekommen können. Schalten wir jetzt zwei kleine variierbare Kondensatoren in Nebenschluss mit zwei entsprechenden Widerständen der Brücke ein und variieren dadurch die Kapazität eines jeden der Flüssigkeitssäule, so haben wir die Möglichkeit, ein sauberes Minimum zu erreichen, vorausgesetzt, dass keine störende Polarisation vorhanden ist.

Als Kondensatoren brauchte ich entweder zwei von der Form und Grösse der Messkondensatoren, welche Prof. Nernst bei Dielektrizitätskonstantenbestimmungen benutzt[1]), oder solche von noch kleinerer Kapazität in der Form einer gemeinschaftlichen isolierten Messingplatte (15 × 5 cm) und zweier isolierten Messingplatten (jede 5 × 5 cm), welche die beiden Enden der grösseren überdecken; dazwischen liegt eine verschiebbare Glasplatte (10 × 5 cm), so dass durch die Verschiebung derselben die Kapazität der beiden Kondensatoren gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne verändert wird.

4. Ein Widerstandsgefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit.

Die Polarisation in einer Flüssigkeitszelle hängt von einem Faktor ab, welcher die Wahl eines Gefässes beeinflussen muss, nämlich von der Stromdichte. Diese kann man stets beliebig vermindern, indem man die Elektrodenflächen vergrössert (wie Kohlrausch gethan hat) und den Widerstand der Elektrolytsäule gleichzeitig durch eine Verlängerung derselben vermehren. Um die Störung durch Polarisation zu vermeiden, hatte ich kleine Elektroden, ziemlich weit voneinander entfernt, d. h. ein Gefäss mit grosser Widerstandskapazität gewählt, weil die Methode es ohne weiteres erlaubt. Wegen bequemerer Verdünnung hat das Gefäss einen Rauminhalt von ca. 250 cm³ und einen geschliffenen Glasstöpsel, welcher in ein Thermometer verlängert ist (vergl. Fig. 2). Die Thermometerskala ist nur zwischen 15° und 30° graduiert, und zwar in $^1/_{10}$-Grade von solcher Länge (ca. 1·3 mm), dass man $^1/_{100}$-Grad leicht ablesen kann. Das Thermometer wird mit einem Normalthermometer verglichen. Am unteren Ende hat das Widerstandsgefäss die Form eines senkrecht angesetzten Glasröhrchens, welches die 3 cm voneinander entfernten platinierten Platin-Elektroden von 4 mm Durchmesser enthält[2]). Das Röhrchen ist um die

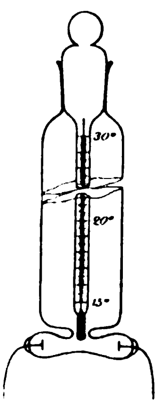


Fig. 2.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 631 (1894).

[2]) Herr Gustav Reinhardt, Glasbläser, Hannover, Grüne Strasse 22, hat die Gefässe sehr befriedigend gemacht und ist bereit sie zu liefern.

Elektroden herum etwas erweitert, so dass Luftblasen leicht entfernt werden können. Die Verbindungsstelle zwischen Gefäss und Röhrchen ist so eingeschnürt, dass, wenn das Thermometer an seinem Platze ist, fast alle elektrischen Kraftlinien auf das Röhrchen eingeschränkt werden. $2^1/_2$ ccm der Flüssigkeit genügen, um das Gefäss ein wenig über die Einschnürung hinaus zu füllen, ein weiterer Zusatz des Elektrolyten ändert die Lage des Minimums nicht, so dass unsere Vermutung in Betreff der Einschränkung der Kraftlinien bestätigt ist: somit kann man eine hundertfältige Verdünnung der Flüssigkeit in dem Gefäss vornehmen, ohne die Widerstandskapazität des Gefässes zu ändern. Letztere wird in der gewöhnlichen Weise mit *KCl*-Lösung von bekannter Leitfähigkeit bestimmt[1]), und wegen der geschützten Lage der Elektroden bietet es keine Schwierigkeit, diese konstant zu erhalten.

Für sehr schlecht leitende Substanzen ist eine Abänderung der Form des Widerstandsgefässes vorteilhaft, indem ein Kügelchen anstatt eines Röhrchens für das Elektrodengefäss benutzt und dadurch der Widerstand verkleinert wird. Durch Anbringung einer ccm-Teilung auf dem Widerstandsgefäss kann die Manipulation bei Verdünnung sehr erleichtert werden.

Im Falle der gut leitenden Substanzen (besser etwa wie 0·1 *KCl*) dagegen habe ich ein nicht so bequemes Gefäss gebraucht, — nämlich zwei Glasröhren von ca. 3 cm Durchmesser, die mit einem Kapillarrohr verbunden sind (vergl. Figur 3). Die Elektroden (von ca. 5 mm Durchmesser) werden vermittelst der die zuleitenden Drähte umschliessenden Glasröhrchen festgehalten, diese sowohl wie das Thermometer sind in paraffinierten Korken befestigt. Eine kleine Verschiebung der Elektroden in den grossen Röhren verursacht keine merkbare Änderung der Widerstandskapazität, da der Widerstand in denselben gegen den in dem Kapillarrohr zu vernachlässigen ist.

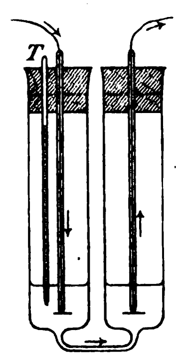


Fig. 3.

5. Das Telephon oder Elektrometer.

Das Bellsche Telephon von schwedischer Konstruktion (Ericson, Stockholm) oder das von Mix und Genest fabrizierte Dosentelephon habe ich am empfindlichsten gefunden. Mit dem Differentialtelephon

[1]) F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik (7. Aufl.) S. 304 oder Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen S. 274.

konnte ich ebensowenig wie mit dem Differentialinduktor ein scharfes Minimum bekommen, wahrscheinlich wegen Unsymmetrie in Kapazität oder Selbstinduktion.

Anstatt eines Telephons habe ich auch ein Hankelsches Elektrometer oder eine Modifikation desselben benutzt (die Beschreibung dieses findet sich in Abschnitt 9 dieser Arbeit).

4. Versuchsanordnung.

In Fig. 4 ist die Anordnung des Apparates angezeigt. DAD' ist der Verzweigungswiderstand, W und W' die zwei anderen entsprechenden Zweige der Brücke (W und W' sind Röhren von 5 mm Durchmesser, W'' und W''' von 2 mm), C sind die Kondensatoren, gezeichnet nach S. 12, dafür können auch die des Nernstschen Apparates dienen; T das Telephon, I das Induktorium, B das galvanische Element, K ein Stromwender, um AD und AD' bequem gleich zu machen. Vermittelst isolierten Hg-Näpfchen wird die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Zelle zwischen M und W im Falle der Hintereinanderschaltung, oder zwischen M und P im Falle des Nebenschlusses, eingeschaltet. Im allgemeinen sind P mit dem Induktorium verbunden, ohne Erdleitung; die Zuleitungsdrähte müssen gut isoliert sein.

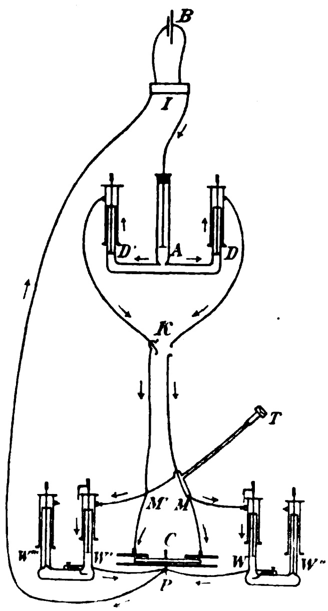


Fig. 4.

AD und AD' werden zuerst gleich gemacht; es wird x, der unbekannte Widerstand, eingeschaltet, und W' so lang gemacht, dass W hinter x geschaltet am besten wenigstens ca. 2·5 cm lang ist, gerechnet von 0 mm bis zur Elektrode. Ich habe bei kleinem x im allgemeinen zwischen 3 cm und 5 cm gewählt, weil dann der Widerstand gross genug ist, Polarisation zu vermeiden, und man gleichzeitig eine genaue Einstellung machen kann.

Mehrere Ablesungen, ohne und mit x abwechselnd, werden gemacht; für jede Gruppe von drei wird der Widerstand in Hinterschaltung

$$x_n = \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2} - W_n \qquad (5)$$

und im Nebenschluss

$$x_n = \frac{W_n\left(\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}\right)}{W_n - \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}} \tag{6}$$

und dementsprechend die spezifische Leitfähigkeit entweder

$$\lambda_n = \frac{k}{\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2} - W_n} \tag{7}$$

oder

$$\lambda_n = k\,\frac{W_n - \frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}}{W_n\left(\frac{W_{n-1} + W_{n+1}}{2}\right)}. \tag{8}$$

Hier ist k die Widerstandskapazität des Gefässes; die molekulare Leitfähigkeit ergiebt sich natürlich, wenn (7) und (8) durch die Normalität der Flüssigkeit dividiert werden. Gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit abgelesen und die nötige Korrektion angewendet, um die Leitfähigkeit bei 18° zu bekommen:

$$\lambda_{18} = \frac{\lambda_t}{1 + \alpha(t - 18^0)}, \tag{9}$$

wenn α der Temperaturkoëffizient des Elektrolyten ist.

Ich hatte sehr selten ein Bad für das Widerstandsgefäss benutzt — in der That ist wegen der zuleitenden Drähte nur das dritte Gefäss (vgl. Fig. 3) dazu geeignet: — obwohl die Störung des Minimums, die durch die dabei eingeführte elektrostatische Kapazität verursacht ist, durch den variierbaren Kondensator kompensiert werden kann. Wenn die Zimmertemperatur nicht genügend konstant oder zu niedrig war, habe ich die Zelle in ein cylindrisches Glasgefäss eingestellt und das ganze in ein grosses Wasserbad eingebracht, anstatt das Widerstandsgefäss direkt ins Wasserbad zu stellen.

Dass die Thermometerkugel mit der Flüssigkeit nicht bedeckt ist, wenn das Gefäss nur 2·5 ccm derselben enthält, ist allerdings eine Fehlerquelle, aber nicht bedeutend, weil es bei einer so kleinen Menge der Substanz nur sehr kurze Zeit dauert, ehe das ganze Zimmertemperatur erreicht hat.

Wie ich schon erwähnt habe (unter Beschreibung des Apparats 3), kommen in jeder Einstellung zwei ganz unabhängige Minima in Betracht, das eine bedeutet Gleichgewicht zwischen den Widerständen, das andere zwischen den Kapazitäten, und die Klangfarbe derselben ist ver-

schieden. Haben wir die Minima für beide und verschieben dann die Glasplatte des Kondensators von dem Kapazitätsminimum ein wenig, so wird ein Klang im Telephon eintreten, welcher reicher in Obertönen scheint, als der Ton, der durch eine Ungleichheit der Widerstände verursacht wird.

Um das Minimum genau zu finden, verfahre ich in dieser Weise. Die beiden Minima werden annähernd gefunden, darauf das Kapazitätsminimum genau bestimmt, dann drehe ich schnell die Schraube der verschiebbaren Elektrode in dem Messwiderstandsgefäss ein wenig von einer Seite des Minimumpunktes zur anderen und wähle als Nullpunkt die Mitte zwischen $+\Delta W$ und $-\Delta W$, wenn die zwei Töne, welche durch die kleinen Verschiebungen $+\Delta W$ und $-\Delta W$ hervorgerufen sind, von gleicher aber kleiner Intensität sind.

Die Kalibrierung des Messwiderstandsrohres wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Gefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit wurde mit einer solchen Konzentration der Mannit-Borsäure-Lösung gefüllt, dass der Widerstand durchschnittlich gleich einer in Schraubenumdrehungen gemessenen Länge von 6—7 mm der Messwiderstandssäule war. Dieser konstante Widerstand, der im folgenden durch x bezeichnet wird, wurde durch Substitution durch die ganze Länge der Messsäule bestimmt, so dass das Rohr direkt in Widerstandsverhältnissen kalibriert wurde. Die verschiebbare Elektrode in W (oder W'', vergl. Figur 4) wurde genau auf 0 mm gestellt und x dahinter eingeschaltet. Dann wurde der Widerstand W' (vgl. Fig. 4) gleich $O + x$ gemacht, x ausgeschaltet und das Gleichgewicht durch Verschiebung der Elektrode in W wieder hergestellt, ohne W' zu ändern. Die Länge dieser Widerstandssäule W von 0 mm bis zum Punkte des Gleichgewichts zwischen W' und W ohne x sei L_1, das ist $x = L_1 - 0 = x_1$. Für eine genaue Kalibrierung wurde dann die Elektrode in W ein kleines Stück zurückgeschoben bis zu einem etwas vor L_1 liegenden Punkte L_2; dann wurde x hinter L_2 eingeschaltet, W' ins Gleichgewicht durch weitere Verschiebung der Elektrode gebracht, x ausgeschaltet und durch Verschieben der Elektrode in W das Gleichgewicht wieder hergestellt, dadurch wurde der Punkt L_3 gefunden, und es war nun $x = L_3 - L_2 = x_2$.

Durch solch successives Verschieben findet man die Werte von x in verschiedenen Teilen der Röhre von unten bis oben. Fig. 5 wird dies deutlich machen. Durch die Punkte, welche durch die Längen O, $L_2, L_4, \ldots L_{2(n-1)}$ als Abscissen und die entsprechenden Längen, x_1, x_2, $\ldots x_n$ als Ordinaten bestimmt werden, zieht man eine stetige Kurve, welche nun die folgende Eigenschaft hat. Man konstruiere ein recht-

winklig gleichschenkliges Dreieck, dessen eine Kathete durch irgend eine Ordinate der Kurve gegeben ist; die in der Abscissenaxe liegende andere Kathete liefert dann immer ein Stück der Messröhre, dessen Widerstand $= x$ ist. Diese Bemerkung führt nun leicht zu der Bestimmung von Abschnitten der Messröhre, denen die Widerstände x, $2x$, $3x \ldots nx$ entsprechen. Zunächst ist der Widerstand von $O - L_1$ unmittelbar gleich x. Ziehen wir nun durch L_1 die Ordinate Y_1 der Kurve, so erhalten wir den Punkt W_2, indem wir $L_1 W_2 = Y_1$ machen. Zufolge der gemachten Bemerkung ist dann der Widerstand von $L_1 - W_2 = x$, somit der Widerstand von $O - W_2 = 2x$. Nun errichten wir in W_2 die Ordinate Y_2, machen $W_2 W_3 = Y_2$; der Widerstand $W_2 - W_3$ ist dann wieder $= x$, der von $O - W_3 = 3x$ etc.

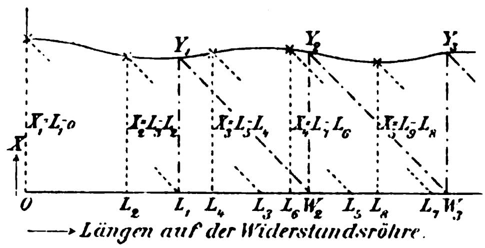


Fig. 5.

Nehmen wir den Mittelwert von $x_1, x_2 \ldots x_n = x$ als wahre Widerstandslänge an, so werden die Korrektionen für die Punkte O, L_1, W_2, W_3 mit den Abscissen 0, x_1, $x_1 + Y_1$, $x_1 + Y_1 + Y_2 \ldots$ durch ihre Abweichungen von x, $2x$, $3x$, $\ldots nx$ gegeben.

Die Korrektion ist daher beim Punkt

$$\begin{aligned}
&0\,\text{mm} && = 0\,\text{mm}, \\
&x_1\,\text{mm} && = x - x_1\,\text{mm}, \\
&x_1 + Y_1 && = 2x - (x_1 + Y_1), \\
&x_1 + Y_1 + Y_2 && = 3x - (x_1 + Y_1 + Y_2), \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots && \ldots\ldots\ldots\ldots \\
&x_1 + Y_1 + \ldots Y_{n-1} && = nx - (x_1 + Y_1 + \cdots Y_{n-1}).
\end{aligned}$$

Nun wurde eine Kurve mit den Abscissen

$$0,\ x_1,\ x_1 + Y_1,\ x_1 + Y_1 + Y_2,\ \ldots$$

und den entsprechenden Korrektionen, nämlich

$$0,\ x - x_1,\ 2x - (x_1 + Y_1),\ 3x - (x_1 + Y_1 + Y_2)\ \ldots$$

als Ordinaten gezeichnet; davon ist die Korrektion für eine beliebige Länge der Widerstandssäule direkt abzulesen. In der von mir benutzten Röhre ist die Maximumkorrektion 0·25 mm.

Die Röhre W' (oder W''') kann zur gleichen Zeit kalibriert werden, wenn die Länge bei jeder Einstellung abgelesen wird. Die Korrektionen werden in derselben Weise wie für W (oder W'') gefunden. Aber im

allgemeinen ist es unnötig, da wir W' (oder W''') nicht als Messwiderstand benutzen.

Da die untere Elektrode nicht bei 0 mm eingeschmolzen ist, ist es bei Anwendung des Nebenschlusses nötig zu wissen, welches das Äquivalent des Widerstandes zwischen 0 mm und der Elektrode, $\mathfrak{w}$, in korrigierter Länge der Messwiderstandssäule ist. Für diesen Zweck wurde der eben für Kalibrierung gebrauchte Widerstand x, anstatt des Zweiges W (oder W'', vergl. Fig. 4) eingeschaltet, und das Gleichgewicht hergestellt, und dann W (oder W'') dafür substituiert und durch Verschiebung der Elektrode in W der Widerstand in demselben $= x$ gemacht. Selbstverständlich muss $x \geqq \mathfrak{w}$, besser $> \mathfrak{w}$, sein. Diese Länge $\mathfrak{w}$ muss zu der korrigierten Ablesung der Messwiderstandslänge im Falle der Nebenschaltung des unbekannten Widerstandes immer addiert werden, so dass die W_8 in Formeln (4), (6) und (8) den korrigierten Längen $+ \mathfrak{w}$ entsprechen.

Der Schraubengang der verschiebbaren Elektrode in mm wird am einfachsten bestimmt, indem die Schraubenumdrehungen für eine z. B. 20 mm Verschiebung mehrere Mal gezählt werden.

Die Reinigung des Gefässes für die zu untersuchende Flüssigkeit bietet keine besondere Schwierigkeit. Das mehrmalige Ausspülen mit reinem Wasser genügt im allgemeinen, oder das Auskochen mit reinem Wasserdampf, welcher in das Elektrodengefäss durch ein Glasröhrchen eingeleitet wird. Die kleine Absorptionsfläche der Elektroden ist natürlich vorteilhaft, da der Fehler wegen der Auflösung der auf den Elektroden absorbierten Substanzen dadurch sehr verkleinert wird. Es ist aber häufig sehr wertvoll, eine kleine Menge der Substanz für eine Leitfähigkeitsbestimmung zu brauchen.

Ich hatte im allgemeinen mit der konzentrierten Lösung angefangen und die successiven Verdünnungen vermittelst genauer Pipetten ausgeführt und durch tüchtiges Umschütteln in dem geschlossenen Gefäss die vollständige Homogenität der Lösung bewirkt.

5. Fehlerquellen.

Polarisation. Die Störung des Telephonminimums kommt bei kleinen selbstinduktionsfreien Flüssigkeitswiderständen hauptsächlich von Polarisation. Die Abweichung des Minimums vom wahren Nullpunkt ist nach M. Wien[1]) umgekehrt proportional dem Produkt der Quadrate

[1]) Wied. Ann. **47**, 627 (1892).

der Schwingungszahl des Wechselstromes, der Kapazität der Elektroden in der Flüssigkeitszelle und des Widerstandes in derselben. Kohlrausch hat nachgewiesen [1]), dass, wenn das Produkt aus Elektrodenfläche und Widerstand der Flüssigkeit 250 Ohm ccm erreicht, der Fehler der Einstellung wegen Polarisation nicht über 1 % betragen kann. In allen von mir gebrauchten Widerstandsgefässen und Widerstandssäulen ist das Produkt aus Elektrodenfläche und Widerstand weit über dieser Grenze.

Da die elektrostatischen Kapazitäten aller dieser Flüssigkeitszellen sehr klein sind und die Widerstände selbstinduktionsfrei, ist es möglich, eine hohe Schwingungszahl anzuwenden und dadurch die Polarisation sehr erheblich zu vermindern. Auch die Widerstände können wir beliebig gross wählen. Daher ist bei unserer Methode infolge hoher Schwingungszahl des Wechselstromes und grossen Widerstandes der Flüssigkeitszellen keine Störung durch Polarisation bemerkbar. Natürlich sind die Elektroden zu platinieren [2]). Die Thatsache der Existenz eines sauberen und scharfen Minimums ist ein genügender Beweis, dass entweder die Störungen durch die gleichartigen Widerstände sich gegenseitig kompensieren, oder die Störungen überhaupt nicht vorhanden sind, — was für das Resultat gleichbedeutend ist.

Eine Änderung in der Leitfähigkeit der Messwiderstandssäule, in welcher durch Substitution die relative Leitfähigkeit der verschiedenen Substanzen bestimmt wird, ist eine mögliche Fehlerquelle. Man eliminiert sie sehr einfach, indem man von Zeit zu Zeit die Kapazität des benutzten Widerstandsgefässes neu bestimmt. Obgleich ich eine Änderung nicht ausserhalb der Versuchsfehlergrenzen gefunden habe, habe ich doch von Zeit zu Zeit, etwa nach je einmonatlichem Gebrauch, die Lösung erneuert.

Es ist besser, den Strom nicht sehr lange durch die Elektrolyten fliessen zu lassen, und wenn die Verschiebung der Elektrode in ziemlich vielen Schraubenumdrehungen gemessen wird, so habe ich, nach der ersten Einstellung, den Stromkreis nur für den letzten Teil der Verschiebung wieder geschlossen.

Die Frage, ob ein prinzipieller Fehler in Bestimmungen von Widerständen im Nebenschluss wegen der Verschiedenheit in der Strominten-

[1]) Wied. Ann. **49**, 255 (1893).

[2]) Die hierbei absorbierten Gase können durch Auskochen oder durch die einige Zeit fortdauernde Elektrolyse des Wassers mit einem Wechselstrom entfernt werden, wenn diese Vorsichtsmassregel nötig ist.

sität vorhanden ist, scheint von Versuch und Theorie verneint zu werden. So gab z. B. eine Bestimmung des Widerstandes derselben Substanz in korrigierten Längen der Messwiderstandssäule im Nebenschluss 97·63 mm, und hintereinander 97·88 mm, eine Differenz von 0·26 %, und andere Versuche gaben ähnliche Zahlen.

Die Frage nach der Genauigkeit der Einstellungen wird am besten durch die Betrachtung einiger Messungen beantwortet. In den folgenden Tabellen sind unter *W* die unkorrigierten Längenablesungen auf der Messwiderstandssäule angeführt. Die zweite Kolumne enthält die Ablesungen von der Trommelteilung zusammen mit den gezählten ganzen Schraubenumdrehungen abwechselnd mit dem unbekannten Widerstand und ohne denselben. Die dritte enthält die Differenzen derselben, d. h.

W in mm	Schrauben-Umdrehungen	Differenz	Temperatur der Flüssigkeit
	0·05-normale *KCl*-Lösung.		
25·0	0·46		18·25°
	0·99	0·545	
	0·45		
	0·99	0·540	
	0·45		
	1·00	0·545	
	0·4[illegible]	0·543	18·25
	Mannit-Borsäure-Normallösung.		
24·0	1·57		18·0
	0·318	1·250	
	1·565		
	0·310	1·244	
	1·543		
	0·280	1·263	
	1·543		
	0·287	1·254	
	1·540		
	0·282	1·258	
	1·540	1·254	18·0
	0·001-norm. *KCl*-Lösung.		
25·5	25·56		18·0
	0·42	25·04	
	25·37		
	0·41	24·95	
	25·37		
	0·41	24·94	
	25·35		
	0·41	24·94	
	25·36		
	0·44	24·93	
	25·37	24·96	18·0

die Widerstände der im Widerstandsgefäss befindlichen Flüssigkeiten in Längen der Messwiderstandssäule (in Schraubenumdrehungen) ausgedrückt. Um die Differenzen in Millimetern auszudrücken, sind sie mit der Schraubenganghöhe (in Millimetern) zu multiplizieren.

Diese Messungen wurden in dem zweiten Widerstandsgefäss (mit Kügelchen, vgl. 4 unter Beschreibung des Apparates) gemacht, welches für schlechtleitende Substanzen besser geeignet ist, aber diese Tabelle ist hier gegeben, um zu zeigen, dass selbst verhältnismässig kleine Widerstandsunterschiede mit genügender Genauigkeit abgelesen werden können.

6. Messungen.

In Tabelle 1 sind die Molekularleitfähigkeiten für verschiedene Konzentrationen der Essigsäure gegeben und daraus der Ostwaldsche Dissociationskoëffizient berechnet.

Tabelle 1.

Essigsäure (CH_3COOH) bei 18° ($\lambda_\infty = 3300 \times 10^{-8}$).

Normalität	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$10^4 K = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}} \cdot \frac{1}{v}$
0·1002	43·76	0·01326	0·179
0·0501	62·18	0·01884	0·181
0·0334	76·06	0·02305	0·182
0·0167	105·9	0·03208	0·178
0·00835	148·9	0·04512	0·178
			0·1796

Die Methode ist also für die Bestimmung von Affinitätsgrössen durchaus brauchbar, ein für die Praxis des chemischen Laboratoriums nicht unwichtiges Resultat.

In Tabelle 2, 3, 4a und b ist unter Kolumne 1 die Normalität der Lösung, unter 2 die Widerstände in mm-Längen der Messsäule unter Berücksichtigung der Kalibrierungs- und Temperaturkorrektionen, unter 3 die entsprechende Molekularleitfähigkeit (die Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen unter der Annahme, dass das Leitungsvermögen des Wassers in der Lösung gleich dem des Wassers allein ist), unter 4 Kohlrausch-Werte für dieselben (aus seinen Tabellen interpoliert), unter 5 stehen die Differenzen in Prozenten der Kohlrauschschen Werte ausgedrückt.

Für $\frac{1}{2} H_2SO_4$ sind die Bedingungen (in diesem Widerstandsgefäss) äusserst ungünstig, da sehr kleine Längen in Betracht kommen.

1. Normalität	2. W_{18^0} in mm	3. $\lambda_v \times 10^6$	4. Nach Kohlrausch	5. Differenz

Tabelle 2.

$^1/_2 H_2SO_4$ bei 18°.

0·1322	0·2338	2120	2069	+ 2·5 %
0·0661	0·4354	2274	2260	+ 0·62
0·0264	0·5251	2477	2576	— 3·8
0·0132	1·800	2751	2800	— 1·75
0·0066	3·331	2980	2979	+ 0·03
0·0033	6·327	3121	3160	— 1·23

Tabelle 3.

HNO_3.

0·50	2·5	3009	2991	+ 0·6 %
0·25	4·85	3103	3121	— 0·58
0·125	9·40	3201	3201	0·0
0·0625	18·40	3270	3261	+ 0·28

Tabelle 4a.

KCl-Lösung.

0·01	0·6519	1147	1147	0 %
0·005	1·198	1177	1168	+ 0·8
0·0025	2·367	1189	1182	+ 0·6
0·00125	4·710	1187	1191	— 0·3
0·00063	9·179	1203	1199	+ 0·3

Tabelle 4b.

KCl-Lösung (in einem anderen Gefäss).

0·100	4·92	1053	1047	+ 0·57%
0·050	9·70	1068	1083	— 1·4
0·0333	14·17	1097	1103	— 0·54
0·0250	18·80	1102	1117	— 1·3
0·0167	27·56	1128	1134	— 0·53
0·0125	36·13	1147	1142	+ 0·44
0·00833	53·25	1167	1153	+ 1·2
0·00625	69·52	1192	1161	+ 2·7

Um die Resultate nach der Kohlrauschschen und dieser Methode unmittelbar zu vergleichen, gebrauchte ich ein Widerstandsgefäss, in welchem der Widerstand derselben Flüssigkeit nach beiden Methoden bestimmt werden könnte. Ein solches Gefäss besteht aus zwei grossen Röhren, welche vermittelst eines Kapillarrohres kommunizieren und deren Durchmesser ca. 5 cm ist. In der einen Röhre sind zwei platinierte Elektroden, jede von einer 12 cm²-Oberfläche, welche vermittelst Schmelzglas in konstanter Entfernung (ca. 1 cm) voneinander gehalten werden, deren Zuleitungsdrähte, in Glasröhrchen geschlossen, in dem Hartgummideckel befestigt sind. Für die Beobachtung nach unserer Methode sind zwei platinierte Platin-Elektroden von ca. 7 mm Durchmesser ein wenig über den beiden Mündungen des Kapillarrohres eingeschmolzen.

Wenn das Gefäss immer bis zu demselben Punkte gefüllt war, so blieb natürlich die Widerstandskapazität des Gefässes konstant. Die zwei grossen Elektroden, die Kohlrauschsche Zelle, wurden in der Wheatstoneschen Brückenanordnung mit einem Widerstandskasten und 1 m langem Brückendraht eingeschaltet. Die zwei kleinen Elektroden wurden mit dem Zweig W (vgl. Fig. 4) in der Wheatstoneschen Brückenanordnung von Elektrolyten, nach unserer Methode, eingeschaltet. Die Apparate für die zwei Methoden hatten nur die Flüssigkeit in Gemeinschaft. In Kolumne I der folgenden Tabelle stehen die Widerstände nach der Kohlrauschschen Methode, unter II die Widerstände nach der unsrigen in Längen der Widerstandssäule ausgedrückt, unter III das Verhältnis zwischen II und I.

Resultate.

I.	II.	III.
Oxalsäure ca. $^1/_8$-norm. Lösung		
4·69 Ohm	6·701 mm	1·429
ca. $^1/_{20}$-norm. KCl-Lösung.		
22·92	33·06	1·442
ca. $^1/_{40}$-norm. KCl-Lösung.		
39·68	57·39	1·446
Normale KCl-Lösung.		
1·273	1·788	1·405
Destilliertes Wasser.		
3993	5248	(1·315)

Mit dem kleinsten und grössten Widerstande war das Minimum bei der Kohlrauschschen Methode nicht gut. Unsere Methode hingegen lieferte auch in diesen extremen Fällen ein brauchbares Minimum, darin dürfte ein praktischer Fortschritt liegen. Der Brückendraht hätte länger sein und ein Kondensator eingeschaltet werden müssen, um die günstigsten Bedingungen der Kohlrauschschen Methode zu haben, trotzdem ist die Übereinstimmung ziemlich gut, wie die Konstanz der unter Kolumne III tabellierten Verhältniszahlen beweist. Das gewöhnliche destillierte Wasser verändert sich zu schnell, so dass eine genaue Übereinstimmung hier kaum zu erwarten war.

7. Leitfähigkeit des benutzten Wassers.

Das Wasser, welches für die Verdünnung der Elektrolyte benutzt wurde, war das beste Destillat von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Kupfergefässes mit silbernem Kühler.

Zum Beweis der Möglichkeit, nach unserer Methode die Leitfähigkeit des reinen Wassers zu bestimmen mit Hilfe unplatinierter Platindraht- oder Platinblechelektroden von sehr kleiner blanker Oberfläche, wurde die Kohlrauschsche Methode zur Darstellung des reinen Wassers versucht. Das Verfahren der Vorbereitung und der Reinigung des Wassers entsprach dem von Kohlrausch und Heydweiller[1]), mit der Abänderung des Apparates jedoch, dass eine kleine Verlängerung des Rohres (von 1—2 cm^3 Inhalt) mit blanken, parallel eingeschmolzenen Platindraht-Elektroden anstatt des mit grossen Elektroden versehenen Widerstandsgefässes von Kohlrausch benutzt und die Reinigung mittels successiven Ausfrierens angestrebt wurde. Es wurde ferner weder Galvanometer noch konstanter Strom angewendet, sondern unsere oben beschriebene Methode in unveränderter Form. Die Schwierigkeiten, welche später sich geltend machten, rührten nicht von der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung her — da diese befriedigend war —, sondern von einer ganz anderen Quelle. Das Widerstandsgefäss wurde während des Ausfrierens direkt in die Kältemischung eingetaucht. Bald aber zeigte sich anstatt einer Vergrösserung des Widerstandes des Wassers mit dem weiteren Ausfrieren eine starke Verminderung desselben, welche durch das spurenweise Eindringen der $NaCl$ enthaltenden Kältemischung um die Elektroden herum verursacht wurde, obgleich das Gefäss luftdicht hielt. Die Gegenwart von Spuren von $NaCl$ im Wasser wurde später vermittelst $AgNO_3$ nachgewiesen. Offenbar darf also die Einschmelzungsstelle der Elektroden nicht in direkter Berührung mit der Kältemischung sein. Da es hier nur darauf ankam, nachzuweisen, dass unsere Methode für die Leitfähigkeitsbestimmung reinen Wassers vollständig anwendbar ist, wurden weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

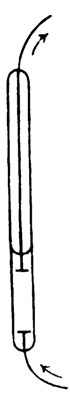


Fig. 6.

8. Versuche bei der kritischen Temperatur.

Einige orientierende Versuche wurden bei der kritischen Temperatur angestellt, mehr in der Absicht, die vielseitige Anwendbarkeit der Methode darzustellen, als Präzisionsbestimmungen zu machen. Unsere Methode gestattet ein einfaches Glasröhrchen (5—6 mm im Durchmesser und ca. 10 cm lang) mit kleinen eingeschmolzenen platinierten Elektroden (von 3 bis 4 mm Durchmesser) als Widerstandsgefäss für diesen Versuch zu benutzen (Fig. 6). Das Röhrchen wurde zu einem Drittel

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie 14, 317 (1894).

mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und dann zugeschmolzen. Ist es nötig oder vorteilhaft, die Luft aus dem Gefäss zu entfernen, so wurde sie entweder durch den Dampf der Flüssigkeit ausgetrieben, oder das Rohr wurde mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Auspumpen an einer vorher verengten Stelle zugeschmolzen. Ich hatte auch für flüchtige Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung beim Auspumpen oder bei der Temperatur, welche nötig war, das Glas zuzuschmelzen, verändert wird, versucht, eine kleine Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel und an der Seite eingeschmolzenen Elektroden als Widerstandsgefäss zu gebrauchen. Der Stöpsel wurde mittels einer starken mit Schraube versehenen Messingklemme, welche die ganze Flasche einklammert, festgehalten. Leider aber war diese bequeme Einrichtung bei höherer Temperatur nicht genügend dicht, da allmählich Dampf entwich.

Versuchsanordnung.

Ein grosses Reagenzglas (ca. 40 cm lang und von 5—6 cm Durchmesser) wurde mit flüssigem Paraffin gefüllt; das Widerstandsgefäss, das Thermometer und ein Glasrührer wurden durch den Kork festgehalten, das erste vermittelst der gut isolierten Zuleitungsdrähte. Der Rührer konnte von einiger Entfernung aus mittels einer Schnur in konstanter Bewegung erhalten werden. Ein paar Glasperlen am Boden des Gefässes verhinderten das heftige Kochen des Paraffins. Das Thermometer und Widerstandsgefäss wurden mit einem Fernrohr aus zwei bis drei Meter Entfernung beobachtet. Als Schutz im Falle einer Explosion wurde das Widerstandsrohr in eisernes Drahtnetz fest eingewickelt. Diese Vorsicht konnte aber doch einmal unglücklicherweise eine sehr heftige Explosion nicht verhindern. In der Folge hängte ich darum das Röhrchen in ein Stück eisernen Gasleitungsrohres, welches unten geschlossen war und oben aus dem Reagenzrohr hinausreichte. Aber diese Sicherheitsanordnung hatte grosse Nachteile, nämlich, dass die Vorgänge im Widerstandsgefäss nicht sichtbar waren und die Temperatur des Elektrolyten immer weit hinter der des Bades zurückblieb und nicht genau erkennbar war. Es würde wahrscheinlich vorteilhafter sein, ein Dampfbad einer bei passender Temperatur siedenden Flüssigkeit zu benutzen, den Dampf vermittelst eines Rückflusskühlers zu kondensieren, das Reagenzrohr und Widerstandsgefäss (ohne eisernes Rohr) beide mit eisernem Drahtnetz fest einzuwickeln, und das Thermometer vor dem Stoss im Falle der Explosion des Röhrchens zu schirmen.

Resultate.

Eine ca. 0·9-norm. Lösung von HCl in Äther wurde untersucht und zwar im Nebenschluss. Kolumne I enthält die Temperatur des Bades und II die in Schraubenumdrehungen ausgedrückten Längen auf der Messwiderstandssäule, welche den Widerstandsunterschieden mit der neben eingeschalteten Flüssigkeit und ohne dieselbe entsprechen, III die entsprechenden Widerstände der Flüssigkeit in Längen der Widerstandssäule.

I.	II.	III.	
20°	22.64 mm	641 mm	
57	9·90	1373	
67	7·59	1767	
78·7	5·87	2270	
86	4·57	2884	
98·5	3·66	3586	
109	2·41	5444	
125	1·75	7353	
138	1·12	11463	
148	0·70	18334	
177	0·60	21390	
197	0·53	24180	Kritische Erscheinung.
140	0·59	21740	
119	1·16	11120	
94	2·46	5267	
88	3·02	4316	
61·5	6·31	2102	
35	11·40	1197	
18	18·73	758	
16	20·24	708	
18·5	25·64	575	Nächsten Morgen beobachtet.

Das Paraffinbad war ziemlich schnell erwärmt und abgekühlt, daher dürfen wir nicht die Widerstände bei derselben Temperatur des Bades mit ab- und zunehmender Temperatur vergleichen, weil die Flüssigkeit im Röhrchen (im Drahtnetz eingewickelt) nicht so schnell den Temperaturänderungen folgen konnte. Unser Zweck war nur, den Gang der Leitfähigkeitsänderung zu beobachten, und daher wurden keine Massregeln für eine exaktere Bestimmung der Temperatur und des Druckes getroffen. Aus den Resultaten ersehen wir einen stetigen Zuwachs des Widerstandes mit der Temperatur. Auch der Dampf, wenn die Flüssigkeit vollständig in solchen verwandelt, leitet, in der That hat er ca. $^1/_{38}$ der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur am Anfang des Versuches. Zweimal und in verschiedenen Röhren habe ich diesen Gang der Leitfähigkeitsänderung in dieser HCl-ätherischen Lösung beobachtet. Die Dielektrizitätskonstante des Äthers nimmt bei

hoher Temperatur **stark** ab, und wir finden eine entsprechende starke Abnahme des Dissociationsgrades, d. h. der galvanischen Leitfähigkeit, — eine gute Übereinstimmung mit der von Nernst (Zeitschr. für physik. Chemie **13**, 531. 1894) kürzlich geäusserten Vermutung.

Trichloressigsäure in Äther wurde untersucht, aber die kritische Temperatur wurde nicht erreicht. Alle Versuche zeigten eine Verminderung in dem Widerstand von Zimmertemperatur bis zu ca. 75°, dann schnell steigenden Widerstand, und in der Nähe von 90° eine Gasentwickelung, welche mit sehr auffallender Widerstandssteigerung begleitet war, die nicht etwa von Gasblasen um die Elektroden herrührte. Von diesem Punkte an zeigte sich eine regelmässige und kleine Steigerung mit zunehmender Temperatur (bis 220°); mit abnehmender Temperatur wurde nie der frühere Wert bei Zimmertemperatur erreicht, sondern ein sehr viel höherer. Diese Erscheinungen deuten wahrscheinlich eine chemische Zersetzung bei ca. 90° der Trichloressigsäure in Kohlensäure und Chloroform an.

Eine wässerige Lösung von KCl dagegen zeigte eine stetige regelmässige Verminderung des Widerstandes bis 237° (weiter wurde die Lösung nicht erwärmt), und mit abnehmender Temperatur stieg der Widerstand wieder, aber nicht so hoch wie am Anfang, wahrscheinlich wegen des aufgelösten Glases. (Es wurde böhmisches Glas für diese Gefässe benutzt.)

Für eine exakte Bestimmung bei der kritischen Temperatur muss natürlich nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck kontrollierbar sein, und wenn die Leitfähigkeit gleichzeitig mit einem so einfachen Gefäss bestimmbar ist, erscheint es möglich, eine weitere Kenntnis von dem elektrischen und chemischen Verhalten der Elektrolyte unter diesen abnormen Zuständen verhältnismässig leicht zu gewinnen.

9. Einige Versuche mit dem Hankelschen Elektrometer.

Es wurde schliesslich eine von der bisherigen wesentlich verschiedene und, wie ich glaube, ganz neue Schaltungsweise erprobt, die auf Anwendung eines Elektrometers als Messinstrument beruht. Das Hankelsche Elektrometer eignet sich dazu am besten wegen seiner Einfachheit, Empfindlichkeit und kleinen Kapazität. Es war möglich einen vollständigen Vergleich der Versuche mit beiden Messinstrumenten zu machen, indem entweder das Telephon oder das Elektrometer abwechselnd zwischen MM' (vergl. Fig. 4, S. 14) eingeschaltet werden konnte. Die eine Elektrometerplatte wurde mit M, die andere mit M' ver-

bunden, und das Goldblatt mit dem Leitungsdraht zwischen dem Induktionsapparat und der Mittelelektrode *A* in dem Verzweigungswiderstand. Offenbar bleibt das Goldblatt nur in Ruhe, wenn die vier Widerstände in Gleichgewicht sind, und eine Vergrösserung oder Verkleinerung des Widerstandes in einem Zweig der Brücke bringt einen Ausschlag nach der einen oder anderen Seite hervor. In dieser Weise wurde die Leitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten vermittelst beider Instrumente bestimmt und zwar mit überraschender Übereinstimmung (vgl. Tab.), wenn man die Schwierigkeiten des Verfahrens mit dem Elektrometer in Betracht zieht. Um die maximale Empfindlichkeit desselben zu erreichen, müssen die zwei Platten sehr nahe dem Goldblatt angebracht werden, und damit kein Ausschlag des Blattes stattfindet, wenn *M* und *M'* dasselbe Potential haben, muss das Blatt vollkommen parallel und symmetrisch zwischen den Platten hängen. Diese Bedingung ist sehr schwer zu erreichen, weil man nur mit der grössten Sorgfalt ein ca. 5×75 mm vollkommen eben hängendes Goldblatt im Elektrometer anbringen kann. Wenn aber auch die richtige Stellung des Blattes erreicht ist, so geht sie sofort verloren bei der ersten Berührung des Blattes mit einer Platte — ein solcher Ausschlag ist bei der kleinen Entfernung derselben sehr schwer zu vermeiden. Es ist möglich eine Messung zu machen, wenn das Goldblatt bei Gleichgewicht in der Brücke nur in sehr schwacher Bewegung sich befindet, und wenn ein bestimmter Punkt des Blattes im Gesichtsfeld des Mikroskops in Ruhe ist. Dann werden die Platten so nahe dem Blatt gebracht, dass eine ca. $^1/_{10}$-prozentische Änderung des Widerstandes *W* einen bemerkbaren Ausschlag giebt.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers wird mit einer grösseren elektromotorischen Kraft gesteigert, und daher hatte ich einen etwas grösseren Induktionsapparat (einen mit Neefschem Hammer-Unterbrecher) für die Bestimmungen mit dem Elektrometer benutzt. Das Gleichgewicht in der Brücke war gewöhnlich mit dem Telephon zuerst annähernd gefunden, dann war die zeitraubende Einstellung der Elektrometerplatten nicht jedesmal nötig.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate meiner Beobachtungen enthalten. Da der absolute Wert hier kein Interesse bietet, so sind nur die Längen der Widerstandssäulen angegeben, welche gleich den Widerständen der verschiedenen Substanzen sind.

Wie ersichtlich, sind diese Elektrolyten nicht alle in demselben Gefäss untersucht worden, die besser leitenden befanden sich in Gefässen ähnlich dem in Fig. 3 (vergl. Widerstandsgefässe) mit verschiedenen und längeren Kapillarröhren. Der Grund dafür war, dass es

nicht leicht war, dieselbe Empfindlichkeit im Telephon und Elektrometer für kleine zu vergleichende Längen zu erreichen.

Resultate.

Mit Telephon Längen in mm		Mit Elektrometer Längen in mm		Differenz	% Diff.
ca. $^1/_{110}$-norm. Lösung von *KCl*.					
11·08 11·15	11·12	11·28 11·23	11·26	+ 0·14 mm	1·2 %
Destilliertes Wasser.					
32·75 32·45	32·60	32·85 32·55	32·70	+ 0·10	0·30
Alkohol.					
208·2 203·9	206·0	207·3 204·1	205·7	— 0·3	0·15
H_2SO_4 von Maximumleitfähigkeit.					
7·93 7·97	7·95	7·93 8·00	7·96	+ 0·01	0·13
Mannit-Borsäure Lösung.					
30·3 30·4 30·4	30·37	30·3 30·35	30·32	— 0·05	0·16
Verdünnte Essigsäure.					
12·7 12·5 12·5	12·6	12·6 12·2	12·4	— 0·2	1·6

Nach dieser Erfahrung mit den eben angedeuteten Schwierigkeiten hatte ich eine Modifikation des Elektrometers eingeführt, welche für diesen Zweck grosse Vorteile besitzt. Sie besteht hauptsächlich aus der Substitution eines sehr feinen versilberten Quarzfadens[1]) für das Goldblatt und die Verschiebung der kleinen runden Platten vermittelst Schrauben mit isolierten Knöpfen, so dass die Stellung der geladenen Platten ohne Entladung geändert werden kann. Die Linie des Fadens wird nach Berührung mit einer Platte nicht geändert, und er geht in dieselbe Ruhelage nach Entladung zurück, vorausgesetzt, dass die Ebene des Elektrometers dieselbe bleibt. Es ist leicht, ihn symmetrisch zwischen den Platten und sehr nahe denselben zu stellen, ein scharfes Bild im Mikroskop zu erhalten, und zugleich die Empfindlichkeit zu vergrössern. Einen Begriff der Empfindlichkeit giebt der folgende Versuch.

Die Platten waren durch einen variierbaren Widerstand und einen Stromwender mit den Polen eines galvanischen Elementes verbunden,

[1]) Himstedt, Wied. Ann. **50**, 752 (1893).

und der Quarzfaden mit einem Pol einer Zambonischen Säule, oder besser, einer Reihe von Clarkschen Elementen — ich hatte neunzig benutzt, aber natürlich je mehr, je besser. In dieser Anordnung war die Summe der Ausschläge mit kommutiertem Strom für einen Bruchteil der Klemmspannung des Elementes von solcher Grösse, dass 1 Volt 200 Okularmikrometer-Skalenteile geben würde. Es konnte also eine Potentialdifferenz von $^1/_{2000}$ Volt zwischen den Platten schon einen bemerkbaren Ausschlag geben, da ein Zehntel eines Skalenteiles mit diesem feinen Faden leicht abzulesen ist. Zweifellos lässt sich auf diesem Wege die Empfindlichkeit noch weiter steigern.

Als Messinstrument in der Wheatstoneschen Brücke sollte ein solches Elektrometer eigentlich empfindlicher wie ein Telephon sein, da, wenn der Widerstand in einem Zweig von $W - \Delta W$ zu $W + \Delta W$ (W der Wert für Gleichgewicht) geändert ist, die Lage des Fadens demgemäss stetig von rechts nach links, oder umgekehrt, sich ändert. Oder innerhalb enger Grenzen ist der Ausschlag eine lineare Funktion der Potentialdifferenz oder Widerstandsdifferenz, während die Intensität des Telephontones zwischen diesen Grenzen durch eine Kurve zweiten Grades, welche die Widerstandsaxe als Tangente hat, repräsentiert werden kann. Darin liegt zweifellos eine gewisse Überlegenheit des Elektrometers gegenüber dem Telephon[1]).

Die in vorstehenden Kapiteln beschriebenen Versuche dürften somit zur Genüge die gute Anwendbarkeit und mancherlei Vorzüge der geschilderten Methode der Leitfähigkeitsbestimmung darlegen. Es sei noch betont, dass der von Herrn Mechaniker Apel in Göttingen gelieferte Apparat zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten unmittelbar auch zur Messung nach der hier beschriebenen Methode brauchbar ist.

[1]) Es ist vorherzusehen, dass obige Methode bei sehr schlecht leitenden Substanzen fehlerhaft wird, indem hier die dielektrische Leitung der elektrischen Oscillationen neben der galvanischen einen merkbaren Betrag gewinnt.

Vita.

Ich, Margaret Eliza Maltby, Tochter des Gutbesitzers Edmund Maltby, und seiner Ehefrau Lydia J. Maltby, geborenen Brockway, wurde am 10. Dezember 1860 in Bristolville, Ohio, Vereinigte Staaten von Amerika, geboren.

Nachdem ich meine Schulbildung in den öffentlichen Schulen und Academy zu Oberlin, Ohio, erhalten hatte, studierte ich vier Jahre in Oberlin College, woselbst ich im Juni 1882 zum Baccalaureus Artium promoviert wurde. Das folgende Jahr habe ich mich mit Kunststudien in The Art Students' League in New York City beschäftigt. Meine wissenschaftlichen Studien, besonders Physik und Mathematik, setzte ich fort in The Massachusetts Institute of Technology zu Boston, und wurde im Mai 1891 zum Baccalaureus Scientiarum promoviert.

Ich habe vier Jahre in öffentlichen High Schools in Ohio, und vier Jahre in Wellesley College, Wellesley, Massachusetts, unterrichtet.

Im Herbst 1893 nach Zulassung als Hospitantin durch den Herrn Minister habe ich meine Studien in Physik, Chemie und Mathematik fortgesetzt.

Meine hauptsächlichen Lehrer in The Institute of Technology waren die Herren Professoren: Cross, Holman, Dr. Runkle, Dr. Francis, A. Walker und Dr. Sedgwick. In Göttingen durch ihre freundliche Erlaubnis habe ich bei den Herren Professoren: Nernst, Riecke, Voigt, Drude, Wallach und den Herren Doktoren Abegg, Pockels und Ritter gehört. und bin Mitglied des physikalischen Seminars gewesen.

Ich möchte hier meinen wärmsten Dank diesen sämtlichen vorgenannten Herren ausdrücken, im besonderen Herrn Professor Riecke für seine vielfachen Unterstützungen, und Herrn Professor Dr. Nernst für das Interesse, mit welchem er meiner Arbeit folgte.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.